

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月10日

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-107407

[ST.10/C]:

[JP2002-107407]

出 願 人

Applicant(s):

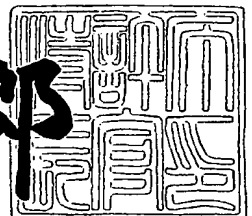
旭化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3025159

【書類名】 特許願

【提出日】 平成14年 4月10日

【整理番号】 X14-409

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00
C08L 9/00

【発明の名称】 変性水添重合体及びその組成物

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 松田 孝昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 高山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性水添重合体及びその組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系化合物からなるゴム状重合体或いは共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物からなるゴム状共重合体（以後これらをゴム状(共)重合体という）を、変性および水添してなる変性水添重合体（以後これらを水添(共)重合体という）であって、

（a）該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下

（b）該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量の60重量%以下、

（c）該変性水添(共)重合体の重量平均分子量が2万～200万、

（d）該変性水添(共)重合体中の共役ジエン系化合物に基づく二重結合が70%を越えて水添され、

（e）該水添(共)重合体に、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を有する官能基を少なくとも1個有する原子団が結合、
していることを特徴とする変性水添(共)重合体。

【請求項2】 水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有し、且つ、アミノ基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする請求項1記載の変性水添(共)重合体。

【請求項3】 変性水添(共)重合体が分岐状であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

【請求項4】 変性水添(共)重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%以上である請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

【請求項5】 変性水添(共)重合体重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55未満である請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

【請求項6】 変性水添(共)重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55～5.0、水添率が70%を超え、85%未満である請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

【請求項7】 GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(1)の関係を満たす請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

$$V_a - V_b < 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(1)と呼ぶ})$$

(ここで、 V_a はピークトップ分子量の2倍の分子量における重合体中の1000個当たりの炭素原子中に含まれる末端メチル炭素原子の個数、 V_b はピークトップ分子量の1/2の分子量における同個数、 V_c はピークトップ分子量における同個数である。)

【請求項8】 平均ビニル結合含量が20重量%未満、或いは50重量%以上であり、GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(2)と呼ぶ})$$

【請求項9】 平均ビニル結合含量が20重量%以上50重量%未満、共役ジエン部分の水添率が70%を超え、85%未満であり、しかもGPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす請求項1～3のいずれかに記載の変性水添(共)重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c$$

【請求項10】 (A) 共役ジエン系化合物からなるゴム状重合体或いは共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物からなるゴム状共重合体に水素を添加してなる水添(共)重合体を構成要素とする変性水添(共)重合体であり、

- (a) 該変性水添(共)重合体ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下、
- (b) 該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量の60重量%以下、
- (c) 該変性水添(共)重合体の重量平均分子量が2万～200万、

(d) 該変性水添(共)重合体中の共役ジエン系化合物に基づく二重結合が70%を越えて水添され、

(e) 該水添(共)重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している

変性水添(共)重合体を少なくとも1種含む原料ゴム

100重量部

(B) シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤

0.5～300重量部

からなる変性水添(共)重合体組成物。

【請求項11】 水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有し、且つ、アミノ基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする請求項10記載の変性水添(共)重合体組成物。

【請求項12】 有機シランカップリング剤を補強性充填剤に対して、0.1～30重量%含有する請求項10又は請求項11に記載の変性水添(共)重合体組成物。

【請求項13】 加硫剤で加硫してなる請求項10～12のいずれかに記載の変性水添(共)重合体組成物。

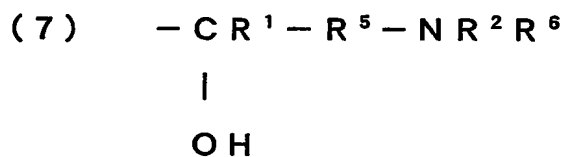
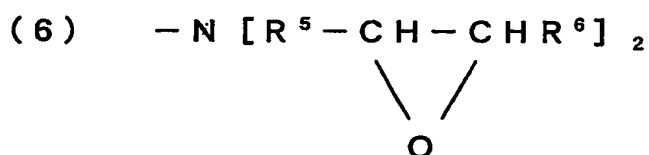
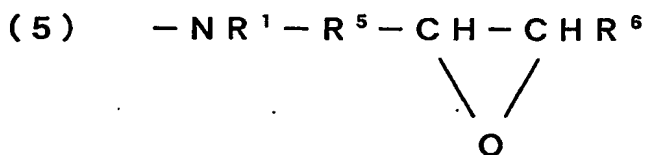
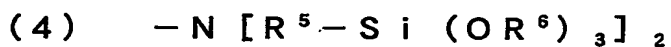
【請求項14】 原料ゴムが変性水添(共)重合体(A) 99～20重量%と軟質エラストマー1～80重量%からなる請求項10～13のいずれかに記載の変性水添(共)重合体組成物。

【請求項15】 軟質エラストマーが共役ジエン系重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のランダム共重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のブロック共重合体またはその水添物、非ジエン系重合体、天然ゴムの中から選ばれる少なくとも1種である請求項14記載の変性水添(共)重合体組成物。

【請求項16】 変性水添(共)重合体に、下記から選ばれる官能基を少なくとも1

個有する原子団が結合していることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の変性水添(共)重合体またはその組成物。

【化1】

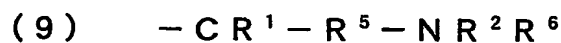


【化2】



|

OH



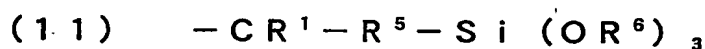
|

OH



|

OH



|

OH



||

O



||

O

(上式で、R¹～R⁴は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。R⁵は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なおR¹～R⁴の炭化水素基、及びR⁵の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基

、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R 6 は水素又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基)

【請求項 17】変性水添(共)重合体が、有機リチウム化合物を重合触媒として得たゴム状(共)重合体の活性リチウム末端に、官能基を含有する変性剤を付加させ、その後水素を添加して製造されていることを特徴とする請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の変性水添(共)重合体またはその組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反発弾性、低発熱性に極めて優れ、しかも加工性が改良された変性水添(共)重合体に関する。また本発明は、特定構造の官能基で変性された水添(共)重合体を用い、補強性充填剤、加硫剤及び加硫促進剤等を配合・混練して得られる新規な変性水添(共)重合体組成物に関する。本発明の変性水添(共)重合体及びその加硫組成物は、防振ゴム、ベルト、各種工業部品、はきもの、発泡体、タイヤなどの用途に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種ゴム部品の耐久性、高寿命性が要求されるに伴い、ますます低発熱性、耐熱性、耐摩耗性、加工性などのゴムの物性を高めることが重要になってきている。

耐久性、高寿命性の要求を満たすゴム材料として、従来からエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体等が使用されてきたが、発熱性、反発弾性、耐摩耗性などの点で劣るものであった。また、補強性充填材はカーボンプラックを使用することが一般的である。

【0003】

近年、タイヤトレッドゴム組成物において、従来のカーボンプラックに代わってシリカを使用する技術が注目されている。その代表的な技術は、例えばアメリカ特許 5, 227, 425 号公報に示され、特定構造の SBR にシリカを補強充填剤として使用し、ゴム組成物の混練条件を特定することによって、トレッドゴ

ム組成物の省燃費性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスを向上させる方法が提案されている。

【0004】

しかしながら、例えばシリカは従来のカーボンブラックに比較してゴムとの親和性が劣るため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足がおこりがちである。シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用し特定の温度条件において混練、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を改良することが必要である。

【0005】

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良することことを目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、特開昭62-227908号公報、特開平8-53513号公報、特開平8-53576号公報、特開平9-225324号公報に提案されている。

【0006】

さらにエポキシ化ポリマーを使用したシリカ配合組成物が、特開平9-118785号公報、特開平9-221429において提案されている。

さらに、特開平7-330959号公報には、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造のSBRを使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウェットスキッド性改善を目的として提案されている。

【0007】

これらに提案されている組成物に使用したゴム材料は、不飽和二重結合を重合体中に多く含む為に、耐熱性、耐候性などの点で劣るものとなる。

耐熱性、耐候性に優れた共役ジエン系重合体として、特開昭63-4157号公報に特定の官能基で変性された水素化重合体が開示されている。該特許には、カーボンと相互作用のある官能基を付与することでカーボン配合物の特性を改良する方法が記載されている。また、WO96/05250号公報に水素化された

ゴムを用いたシリカ配合ゴム組成物が開示されている。しかしながら、タイヤの製造に適した水素化率の低いゴムを用いた組成物の提供を目的にしており、従って、耐熱性、耐候性の点で十分に改良されていないのが現状である。

【0008】

また、特開平2-60948号公報に耐候性、耐熱性に優れたゴム組成物が開示されている。また、特開平3-74409号公報、特開平8-1227623号公報に水素化された変性重合体が開示されている。しかしながら、いずれの技術もシリカの分散性、補強性の点で不十分であり、加工性、低発熱性、耐摩耗性の点で劣るものとなる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下で、本発明は、シリカ系無機充填剤等の補強性充填材を用いても加工性を損なうことなく、耐熱性、耐発熱性、耐圧縮永久ひずみ性、反発弾性の良好な変性水添(共)重合体及びそれを含む組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の官能基で変性された共役ジエン系重合体又は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に水素を添加してなる変性水添(共)重合体を用いることで、耐熱性、耐発熱性、耐圧縮永久ひずみ性、反発弾性の良好な変性水添(共)重合体組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

1. 共役ジエン系化合物からなるゴム状重合体或いは共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物からなるゴム状共重合体（以後これらをゴム状(共)重合体という）を変性および水添してなる変性水添(共)重合体（以後これらを水添(共)重合体という）であり、

（a）該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下

(b) 該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量の 6 0 重量%以下、

(c) 該変性水添(共)重合体の重量平均分子量が 2 万～2 0 0 万、

(d) 該変性水添(共)重合体中の共役ジエン系化合物に基づく二重結合が 7 0 % を越えて水添され、

(e) 該水添(共)重合体に、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を有する官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合、していることを特徴とする変性水添(共)重合体、

2. (A) 共役ジエン系化合物からなるゴム状重合体或いは共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物からなるゴム状共重合体(以後これらをゴム状(共)重合体という)に水素を添加してなる水添重合体(以後これらを水添(共)重合体という)を構成要素とする変性水添(共)重合体であり、

(a) 該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 5 0 重量%以下、

(b) 該変性水添(共)重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量の 6 0 重量%以下、

(c) 該変性水添(共)重合体の重量平均分子量が 2 万～2 0 0 万、

(d) 該変性水添(共)重合体中の共役ジエン系化合物に基づく二重結合が 7 0 % を越えて水添され、

(e) 該水添(共)重合体に、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を有する官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合、している変性水添(共)重合体を少なくとも 1 種含む原料ゴム

1.0 0 重量部

(B) シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の補強性充填剤

0. 5 ～3 0 0 重量部

からなる変性水添(共)重合体組成物を提供するものである。

【0 0 1 1】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の変性水添(共)重合体は、特定の官能基で変性された共役ジエン系重合体又は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる変性水添(共)重合体である。

【0012】

本発明において、変性水添(共)重合体におけるビニル芳香族化合物の含有量は50重量%以下であり、好ましくは40重量%以下、更に好ましくは35重量%以下である。ビニル芳香族化合物の含有量が本発明で規定する範囲のものを使用することは、低発熱性に優れた組成物を得るために必要である。特に機械強度、加工性に優れた組成物を得る場合、ビニル芳香族化合物の含有量は5～40重量%、好ましくは10～35重量%であることが推奨される。

【0013】

本発明の変性水添(共)重合体において、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は該共重合体に結合している全ビニル芳香族化合物量の60重量%以下、好ましくは50重量%未満、更に好ましくは20重量%以下である(以後、共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の割合をビニル芳香族化合物のブロック率という)。ビニル芳香族化合物のブロック率が60重量%を超える場合は、ゴム組成物の耐圧縮永久ひずみ、発熱特性において劣るものとなる。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et. al, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法)により得たビニル芳香族化合物重合体ブロック成分の重量(但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族化合物重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めることができる。

【0014】

ビニル芳香族化合物のブロック重量(重量%)

= (水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロック重量/水素添加前の共重合体の重量) × 100

本発明の変性水添(共)重合体の重量平均分子量は2～200万、好ましくは5

～150万、更に好ましくは10～100万である。重量平均分子量が2万未満の場合は、得られるゴム組成物の強度及び耐摩耗性が低下し、200万を超える場合は、加工性が低下するため好ましくない。

【0015】

本発明において、変性水添(共)重合体の分子量分布は、1.05～5.0の範囲が好ましい。また、後述するように分子量分布は、変性水添(共)重合体鎖中のビニル結合含量の最大値と最小値の差や水素添加率によって、その好ましい範囲が異なる。例えば、ビニル結合含量の最大値と最小値の差が10重量%未満の場合、分子量分布は1.5未満が好ましく、また、ビニル結合含量の最大値と最小値の差が10重量%未満であり、水素添加率が70%を越え、85%未満であるばあい、分子量分布は1.5～5.0が好ましい。

本発明の変性水添(共)重合体は、共役ジエンからなる重合体又は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、(共)重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は70%を越え、好ましく75%以上、更に好ましくは80%以上である。特に耐候性に優れたゴム組成物を得る場合は、水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上であることが推奨される。

【0016】

しかし、後述するように、変性水添(共)重合体鎖中のビニル結合含量および分子量分布との関係においては、水素添加率は70%以上、85%未満が好ましい場合がある。また、加硫特性の良好な加硫組成物を得る場合には、水素添加率は98%以下、好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下であることが推奨される。更に、本発明で使用する変性水添(共)重合体において、特に熱安定性に優れた組成物を得る場合は、ビニル結合の水素添加率が85%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、水素添加前の(共)重合体中に組み込まれている共役ジエン中のビニル結合の内、水素添加されたビニル結合の割合を云う。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましく

は20%以下にすることが好ましい。

【0017】

本発明において、変性水添(共)重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、特に推奨されるものは、下記①～⑤の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する(共)重合体の水素添加物である。本発明で使用する変性水添(共)重合体は、下記一般式で表される構造を有する(共)重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、変性水添(共)重合体にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

【0018】

- ① $(B)_n - X$ 、 $(S)_n - X$
- ② $(B-S)_n - X$ 、 $(S-B)_n - X$ 、
- ③ $[(B-S)_n]_m - X$ 、 $[(S-B)_n]_m - X$
- ④ $(S-H)_n - X$ 、 $[(S-H)_n]_m - X$
- ⑤ $(B-H)_n - X$ 、 $[(B-H)_n]_m - X$
- ⑥ $(B-S-H)_n - X$ 、 $[(B-S-H)_n]_m - X$
- ⑦ $(S-B-H)_n - X$ 、 $[(S-B-H)_n]_m - X$

(ここで、Bは共役ジエン重合体ブロック、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロックである。nは1以上の整数、mは2以上の整数である。Xは変性剤残基を示す。)

【0019】

一般式において、共役ジエン重合体ブロック中のビニル結合は均一に分布していてもよく、また、ビニル結合量のことなるブロックが複数個共存していてもよい。また、ランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また、mは2以上、好ましくは2～10の整数である。

【0020】

本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量は、赤外分光光度計（例えば、ハンプトン法）や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。変性水添(共)重合体の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。

また、本発明において、変性水添(共)重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。変性水添(共)重合体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができる。

【0021】

本発明で用いる共役ジエン系化合物は、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンがあげられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0022】

本発明において、水素添加前の(共)重合体において共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合は5～80%、好ましくは10～60%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1,3-ブタジエ

ンとイソブレンを併用した場合には、1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量は一般に3～75%、好ましくは5～60%であることが推奨される。なお、本発明においては、1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1，3-ブタジエンを使用した場合には、1，2-ビニル結合量）を以後ビニル結合と呼ぶ。

【0023】

共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパー状に分布していても良い。また、ビニル結合量の異なる重合体がブロックになっていても良い。ビニル結合含量の分布は、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度などで制御することができる。例えば共役ジエンの重合時又は共役ジエンとビニル芳香族化合物の共重合時、第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合含量は重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期（低温で重合）が高ビニル結合含量、後半（高温で重合）が低ビニル結合含量といった具合にビニル結合含量に差のある重合体となる。かかる構造を有する共重合体に、水素を添加することにより特異構造の水添共重合体等が得られる。

【0024】

本発明において、水素添加前の(共)重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの芳香族炭化水素等が好適に使用される。

【0025】

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が

含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。

【0026】

具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。さらに、米国特許5,708,092号公報に開示されている1-(t-ブトキシ)プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために1~数分子のイソプレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許2,241,239号公報に開示されている1-(t-ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許5,527,753号公報に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

【0027】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合(1,2または3,4結合)の含有量の調整や共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第3級アミン化合物としては一般式 $R_1R_2R_3N$ (ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1から20の炭化水素基または第3級アミノ基を有する炭化水素基である)の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N-エチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'

ーテトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N'-ジオクチル-p-フェニレンジアミン等である。

【0028】

またエーテル化合物としては、直鎖状エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖状エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類があげられる。また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等があげられる。

【0029】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物を重合する方法、或いは共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。重合温度は、一般に0℃から180℃、好ましくは30℃から150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1から10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0030】

次に、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得たゴム状(

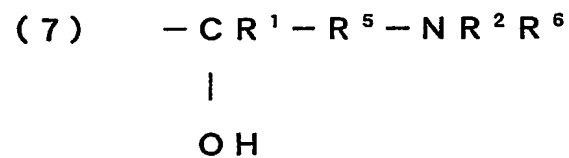
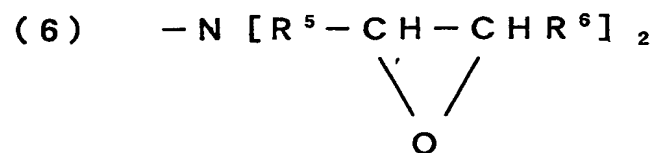
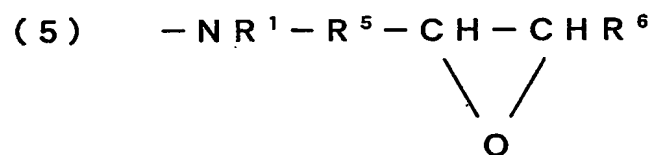
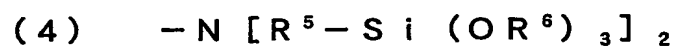
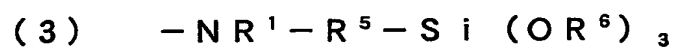
共)重合体のリビング末端に、官能基含有の変性剤を付加反応させることにより、ゴム状(共)重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性ゴム状(共)重合体を得られ、その後水素を添加して変性水添(共)重合体を得ることができる。他の方法としては、上述のような方法で得たゴム状(共)重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応(メタレーション反応)させ、有機アルカリ金属が付加したゴム状(共)重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法があげられる。後者の場合、ゴム状(共)重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添(共)重合体を得ることもできる。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

【0031】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記一般式で示される(1)～(13)から選ばれる原子団が上げられる。

【0032】

【化3】

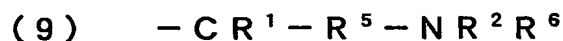


【化4】



|

OH



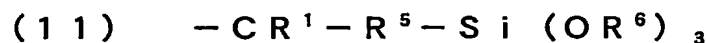
|

OH



|

OH



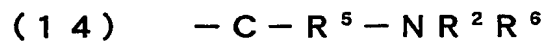
|

OH



||

O



||

O

(上式で、R¹～R⁴は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。R⁵は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なおR¹～R⁴の炭化水素基、及びR⁵の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、

アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R 6 は水素又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基)

【0033】

本発明において、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基、を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性水添(共)重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

【0034】

例えば、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、

【0035】

ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルブトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)

メチルフェノキシシラン、トリス（ γ -グリシドキシプロピル）メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス（ γ -メタクリロキシプロピル）ジメトキシシラン、トリス（ γ -メタクリロキシプロピル）メトキシシラン、

【0036】

β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-エチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-エチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジプロポキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジブトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジフェノキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジメチルメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジエチルエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジメチルエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジメチルプロポキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジメチルブトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジメチルフェノキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-ジエチルメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジイソプロペンオキシシラン等があげられる。

【0037】

また、本発明において、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラ

ン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有し、且つ、アミノ基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添(共)重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のものがあげられる。

【0038】

4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジ-*t*-ブチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジビニルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1, 7-ビス-(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン等のN-置換アミノケトン類、

【0039】

4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒド等のN-置換アミノアルデヒド、N-メチル- β -プロピオラクタム、N-*t*-ブチル- β -プロピオラクタム、N-フェニル- β -プロピオラクタム、N-メトキシフェニル- β -プロピオラクタム、N-ナフチル- β -プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-*t*-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メトキシフェニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-ナフチル-2-ピロリドン、N-メチル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-*t*-ブチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、

【0040】

N-メチル-2-ピペリドン、N-*t*-ブチル-2-ピペリドン、N-フェニル-2-ピペリドン、N-メトキシフェニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ベンジル-2-ピペリドン、N-ナフチル-2-ピペリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ピペリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメ

チル-2-ピペリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、N-フェニル- ϵ -カプロラクタム、N-メトキシフェニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ベンジル- ϵ -カプロラクタム、N-ナフチル- ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ω -ラウリロラクタム、N-フェニル- ω -ラウリロラクタム、N- ϵ -ブチル-ラウリロラクタム、N-ビニル- ω -ラウリロラクタム、N-ベンジル- ω -ラウリロラクタム等のN-置換ラクタム類、

【0041】

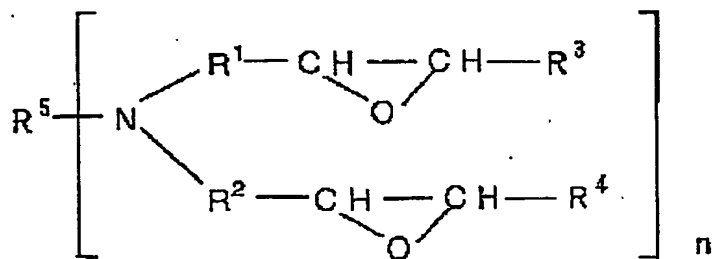
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-メチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジノン等のN-置換エチレン尿素類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、4, 4'-ジグリシジル-ビスフェノールA等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル、1, 4-ジグリシジルベンゼン、1, 3, 5-トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物等があげられる。

【0042】

また、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、ジグリシジルオルソトルイジン等のジグリシジルアミノ化合物があげられる。好ましくは、分子中に2個以上のエポキシ基および1個以上の窒素含有基を持つ多官能化合物がもちいられる。より好ましくは、次の一般式の多官能化合物が用いられる。

【0043】

【化5】



【0044】

(ただし、R¹およびR²は炭素数1～10の炭化水素基またはエーテルおよび、または3級アミンを有する炭素数1～10炭化水素基、R³およびR⁴は、水素、炭素数1～20の炭化水素基またはエーテルおよび、または3級アミンを有する炭素数1～20の炭化水素基、R⁵は炭素数1～12の炭化水素基またはエーテル、3級アミン、エポキシ、カルボニル、ハロゲンの内すくなくとも1種の基を有する炭素数1～12の炭化水素基であり、nは1～6である。)

【0045】

有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得たゴム状(共)重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性ゴム状(共)重合体を得られる。

【0046】

上記の変性剤の使用量は、重合体のリビング末端1当量に対して、0.5当量を超え、10当量以下、好ましくは0.7当量を超え、5当量以下、更に好ましくは1当量を超え、4当量以下で使用する事が推奨される。なお、本発明において、重合体のリビング末端の量は、重合に使用した有機リチウム化合物の量と該有機リチウム化合物に結合しているリチウム原子の数から算出しても良いし、得られた重合体の数平均分子量から算出しても良い。

【0047】

本発明の変性水添(共)重合体は、上記で得られた水素添加前の変性ゴム状(共)

重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である (1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

【0048】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

【0049】

水添反応は一般的に0~200℃、より好ましくは30~150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1~15MPa、好ましくは0.2~10MPa、更に好ましくは0.3~7MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分~10時間、好ましくは10分~5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【0050】

本発明において、共役ジエン系重合体からなる変性水添(共)重合体として特に

好ましい変性水添(共)重合体は、下記の重合体が例示される。

- 1) 変性水添(共)重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%以上である変性水添(共)重合体。
- 2) 変性水添(共)重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55未満である変性水添(共)重合体。
- 3) 変性水添(共)重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55～5.0、水添率が70%以上、85%未満である変性水添(共)重合体。
- 4) GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(1)の関係を満たす変性水添(共)重合体。

【0051】

$$V_a - V_b < 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(1)と呼ぶ})$$

(ここで、 V_a はピークトップ分子量の2倍の分子量における重合体中の100個当たりの炭素原子中に含まれる末端メチル炭素原子の個数、 V_b はピークトップ分子量の1/2の分子量における同個数、 V_c はピークトップ分子量における同個数である。)

- 5) 平均ビニル結合含量が20重量%未満、或いは50重量%以上であり、GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす変性水添(共)重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(2)と呼ぶ})$$

【0052】

- 6) 平均ビニル結合含量が20重量%以上50重量%未満、共役ジエン部分の水添率が70%以上、85%未満であり、しかもGPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす変性水添(共)重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c$$

なお、GPC-FTIRは、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ)の検出器としてFTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)を使用したもので、

分子量で分別した各フラクションのミクロ構造を測定することが可能となる。末端メチル炭素原子の個数は、メチレン基に帰属される吸光度 $I(-CH_2-)$ < 吸収波数: 2925 cm^{-1} > とメチル基に帰属される吸光度 $I(-CH_3)$ < 吸収波数: 2960 cm^{-1} > の比, $I(-CH_3) / I(-CH_2-)$ から求めることができる。この方法は、例えば、NICOLET FT-IR CUSTOMER NEWSLETTER の Vol. 2, No 2, 1994 等に記載された方法である。

【0053】

上記の好ましい変性水添(共)重合体を製造する好適な方法は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、ビニル量調整剤の存在下で共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を連続重合し、その後水素添加反応するに際して、共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を連続重合する工程において有機アルカリ金属化合物に対するビニル量調整剤の割合を変化させる方法である。ここで、有機アルカリ金属化合物に対するビニル量調整剤の割合とは、特定の重合工程内に存在するビニル量調整剤の総量と重合系連続的に供給される有機アルカリ金属化合物の量との割合のことである。具体的には、直列に連結された少なくとも2基以上の重合反応器を使用し、第1番目の重合反応器に有機アルカリ金属化合物、共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物、必要によりビニル量調整剤をそれぞれ連続的に供給して重合し、得られた重合体溶液と共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を第2番目以降の反応器に連続的に供給すると共に、第2番目以降の反応器のうち少なくとも一基の重合反応器にビニル量調整剤を連続的に供給して重合を進め、その後、重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加させて得られた重合体溶液を水素添加反応する方法である。

【0054】

例えば、直列に連結された2基の重合反応器を使用し、有機アルカリ金属化合物、共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物、必要によりビニル量調整剤を第1重合反応器にそれぞれ供給して重合し、得られた重合体溶液、共役ジエン化合物または共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物、ビニル

量調整剤を連続的に第 2 重合反応器に供給して重合を進める。そして、重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加させた後、水素添加反応を行うことにより、水添重合体を得られる。なお、ここで第 1 重合反応器及び第 2 重合反応器に供給するビニル量調整剤量は、GPC/FTIR 測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、本発明で規定する関係を満たすように調整する必要がある。

【 0 0 5 5 】

本発明の組成物において用いる変性水添(共)重合体は、その官能基含有化合物による変性成分の含有量が重合体全体の 3 0 重量%を超えることが推奨され、好ましくは、4 0 重量%以上、更に好ましくは 5 0 重量%である。変性成分の含有量が多い場合には、補強性充填剤との作用効果がより発揮される。この変性成分の含有量は、例えば、変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定可能である。このクロマトグラフィーの方法としては、変性成分を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤とした GPC カラムを使用し、非吸着成分の内部標準を用いて定量する方法、変性前のポリマーと変性後ポリマーの GPC を測定しその形状及び分子量の変化に基づいて変性部分の量を計算する方法等がある。

【 0 0 5 6 】

上記のようにして得られた変性水添(共)重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、変性水添(共)重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、変性水添(共)重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等をあげることができる。尚、本発明で使用する変性水添(共)重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。安定剤としては、従来から使用されてきた公知の安定剤のいずれでもよく、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール, n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4

、 α -ヒドロキシフェニル) プロピオネート等のフェノール系化合物、トリスー(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスファイト等の有機フォスファイト系化合物、4, 6-ビス[(オクチルチオ) メチル]- α -クレゾール等の含イオウフェノール系化合物等、種々の酸化防止剤を一種又は二種以上組み合わせて使用することができる。

【0057】

本発明で成分(B)として用いるシリカ系無機充填剤とは化学式 SiO_2 、又は Si_3Al を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましい。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが好ましい。また本発明の組成物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

【0058】

次に本発明で成分(B)として用いる金属酸化物とは、化学式 M_xO_y (Mは金属原子、 x 、 y は各々1~6の整数)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

また本発明で成分(B)として用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

【 0 0 5 9 】

さらに本発明で成分（B）以外の補強性充填剤、例えば、カーボンブラック等を組み合わせて使用しても良い。カーボンブラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50mg/g以上、DBP吸油量が80ml/100gのカーボンブラックが好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明において、成分（B）であるシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤の配合量は、成分（A）の変性水添（共）重合体100重量部に対し0.5～300量部、好ましくは5～200重量部、更に好ましくは20～100量部である。成分（B）の配合量が0.5重量部未満の場合は補強性充填剤の添加効果が発現されず、一方300重量部を超えると補強性充填剤の分散性が劣り、加工性及び機械強度が劣るため好ましくない。

【 0 0 6 1 】

本発明においては、シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤は、成分（A）と成分（B）の相互作用を緊密にするためのものであり、成分（A）と成分（B）とにそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。具体的には、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、

【 0 0 6 2 】

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシ

ドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル、メチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等があげられる。

【0063】

好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものであり、その例としてはビスー[3-（トリエトキシシリル）-プロピル]-テトラスルフィド、ビスー[3-（トリエトキシシリル）-プロピル]-ジスルフィド、ビスー[2-（トリエトキシシリル）-エチル]-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、成分（B）の補強性充填剤に対して、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%である。シランカップリング剤の配合量が0.1重量%未満の場合には配合効果がなく、30重量%を超えてもそれ以上の改善効果は無い。

【0064】

本発明において成分（A）と成分（B）を混合する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、オープンロール、バンバリーミ

キサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においてはロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。また、原料ゴムと各種配合剤を一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法が可能である。

【0065】

本発明において、成分(A)と成分(B)からなる組成物を加硫剤で加硫して加硫組成物とすることができる。加硫剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。加硫剤の使用量は、通常は、成分(A)100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

【0066】

有機過酸化物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ

イソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

また加硫に際して、加硫促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系などが必要に応じた量で使用される。また、加硫助剤として、亜鉛華、ステアリン酸などが必要に応じた量で使用される。

【0067】

上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタグリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、成分(A) 100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

【0068】

本発明では、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤を配合することができる。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系

と呼ばれる。本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

【0069】

本発明におけるゴム用軟化剤の配合量は、成分（A）の変性水添（共）重合体100重量部に対して0～100重量部、好ましくは10～90重量部、更に好ましくは30～90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあり好ましくない。

【0070】

また本発明においては、本発明で規定する変性水添（共）重合体とは異なる軟質エラストマーを成分（A）の変性水添（共）重合体と組み合わせて使用することができる。軟質エラストマーとしては、共役ジエン系重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のランダム共重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のブロック共重合体またはその水添物、非ジエン系重合体、天然ゴムがあげられる。具体的には、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソpreneゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレン-イソpreneブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はその水素添加物等であり、また、非ジエン系重合体としては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴムなどがあげられる。

【0071】

これらの軟質エラストマーは、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。こ

れらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。成分（Ａ）に軟質エラストマーを組み合わせて使用する場合、これらの軟質エラストマーは、一般に成分（Ａ）の変性水添（共）重合体 1 0 0 重量部に対して、0 ～ 4 0 0 重量部、好ましくは 5 ～ 2 0 0 重量部、更に好ましくは 1 0 ～ 1 0 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 7 2 】

本発明の変性水添（共）重合体又はその組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加物を配合することが出来る。充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等があげられる。また、製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて配合することが出来る軟化剤としては、具体的には流動パラフィン、ヒマシ油、アマニ油等種々のものが使われる。これらの軟化剤は混練時に添加しても、成分（Ａ）の変性水添（共）重合体の製造時に予め該（共）重合体の中に含ませておいても良い。

【 0 0 7 3 】

本発明の変性水添（共）重合体組成物は、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、1 2 0 ～ 2 0 0 ℃の温度で、好適には 1 4 0 ～ 1 8 0 ℃の温度で加硫される。得られる変性水添（共）重合体組成物の加硫組成物は加硫物の状態でその性能を発揮する。

本発明の変性水添（共）重合体組成物は、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、はきもの、発泡体、各種工業部品、タイヤ用途等にその特徴を生かして適用できる。

【 0 0 7 4 】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【実施例】

尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

【 0 0 7 5 】

1. 共重合体の特性

(1) スチレン含有量

紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

(2) ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et.al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

(3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

(4) 分子量及び分子量分布

GPC〔装置：島津製作所社製LC10〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。

【 0 0 7 6 】

2. 水添共重合体等の調製

水添共重合体等は以下の方法で調製した。なお、下記の実施例において、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

＜水添触媒Ⅰ＞

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス（ η 5-シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

【 0 0 7 7 】

＜ゴム試料Aの調製＞

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン/スチレンの重量比が82/18のモノマーを16重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を157g/分の供給速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを1

0重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を6.5 g/分の供給速度で、更に極性物質としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を4.5 g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。

【0078】

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤としてテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変性剤M1と呼ぶ）を重合に使用したn-ブチルリチウム1モルに対して0.5モル反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は30重量%であった。ブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロックは存在していなかった。

【0079】

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100 ppm添加し、水素圧0.7 MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性水添共重合体（ゴム試料A）は、ムーニー粘度70、分子量分布1.9、スチレン含有量18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量30重量%、水素添加率84%であった。

【0080】

＜ゴム試料Bの調整＞

内容積が10 Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン/スチレンの重量比が82/18のモノマーを16重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を157 g/分の供給速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを10重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を3.5 g/分の供給速度で、更に極性物質としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を3.2 g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。

【0081】

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤として1, 3-ジメチルイミダゾリジノン（以後、変性剤M2）を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して0.9モル反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は30重量%であった。ブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロックは存在していなかった。

【0082】

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性水添共重合体（ゴム試料B）は、ムーニー粘度80、分子量分布2.0、スチレン含有量18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量30重量%、水素添加率83%であった。

【0083】

＜ゴム試料Cの調整＞

ゴム試料3の調整において、変性剤M2を使用しなかった以外は、ゴム試料Bと同様の方法で連続重合及び水添反応を行った。

得られた水添共重合体（ゴム試料C）は、ムーニー粘度75、分子量分布2.0、スチレン含有量18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量30重量%、水素添加率84%であった。

【0084】

〔混練方法〕

表-1に示す試料を原料ゴムとして、下記の混練方法でゴム配合物を得た。外部より循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量1.7リットル）を使用し、充填率65%、ローター回転数66/77rpmの条件で、原料ゴム、シリカ、有機シランカップリング剤、パラフィンオイル、亜鉛華、ステアリン酸を加え混練した。その時の排出温度は160℃であった。

冷却後、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加え、再度混練した。

【0085】

[変性水添共重合体組成物の物性]

上記で得られた混練物を成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、以下の加硫物の特性を測定した。

(1) バウンドラバー量：混練終了後、サンプリングした組成物0.2gを約1mm角に裁断してハリスかご(100メッシュ金網製)へ入れ重量測定。トルエン中に24時間浸漬後、重量を測定し、非溶解成分の量から、充填剤に結合したゴムの量を計算してバウンドラバー量とした。

(2) 配合物ムーニー粘度：ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300により、100℃で、予熱1分、2回転4分後の粘度を測定。ムーニー粘度が80を大幅の超える場合は加工性が劣る。ムーニー粘度が30以下では粘着が大きく加工しにくくなる。

【0086】

(3) 引張強度：JIS K 6251の引張試験法により測定。

(4) 反発弾性：JIS K 6255によるリュプケ式反発弾性試験法で、50℃の反発弾性を測定した。

(5) 発熱性(グッドリッチ発熱)：グッドリッチフレクソメーターを使用し、荷重24ポンド、変位0.225インチ、スタート温度50℃、回転数1800rpmの条件で試験を行い、20分後の上昇温度差にて表した。数値が小さいほど低発熱であり好ましい。

(6) 圧縮永久歪み：JIS K 6262に従い100℃、70時間後の歪みを測定した。

(7) 粘弾性特性：粘弾性試験装置(レオメトリックス社製)にて、ねじり方式により、50℃で歪みを0.01~10%まで変化させて貯蔵弾性率(G')を測定した。歪み0.1%と歪み10%の貯蔵弾性率(G')の差を $\Delta G'$ とした。値が小さいほどシリカの分散性が良い。

【0087】

[実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2]

表－2 に示した配合処方に従って変性水添共重合体組成物を作製し、それらの物性測定の結果を表－3 に示した。表－3 から明らかなごとく、本発明の変性水添共重合体を使用した加硫ゴム組成物は、比較例 1 ～ 2 の組成物に比較して、良好なシリカの分散状態を示し、耐発熱性、圧縮永久歪み、反発弾性が改良されている。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

表-1

試料 記号	スチレン量 (wt%)	ブレン スチレン量 (wt%)	ビニル結合量 (% in BD)	変性剤	変性剤量 (mol/添加Li)	Mw (10 ⁴)	Mw/Mn	水添率 (%)	ムーニー粘度 ML1+4 (100℃)
A	30	0	18	TGAM	0.5	29.2	1.9	84	70
B	30	0	18	DMI	0.9	30.1	2.0	83	80
C	30	0	18	—	—	31.5	2.0	84	75
D	市販のEPDM(EP24:JSR社製)								65

TGAM: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサノ
DMI: 1, 3-ジメチルイミダゾリジノン

【0089】

【表2】

表-2

	重量部
重合体	100
シリカ *1	50
オイル*2	20
シランカップリング剤 *3	4
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
硫黄	1.5
促進剤TT *4	1.5
促進剤M *5	0.5

(表中の数字の単位はすべて重量部)

*1: Degussa社製 商品名: ULTRASIL VN3

*2: 出光興産(株)製 商品名: PW-380

*3: Degussa社製 シランカップリング剤Si69

物質名: ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド

*4: 物質名 テトラメチルチウラムジスルフィド

*5: 物質名 2-メルカプトベンゾチアゾール

【0090】

【表3】

表-3

番号	ゴム試料	バウン ドラバー量 (wt%)	加工性 配合物粘度 (100°C)	加硫物性				
				引張強度 (MPa)	反発弾性 (%)	発熱性 (°C)	圧縮永久歪み (%)	$\Delta G'$ (MPa)
実施例 1	A	45	70	21.3	71	20	41	0.24
実施例 2	B	46	69	20.8	72	20	42	0.21
比較例 1	C	12	84	19.9	64	31	54	4.4
比較例 2	D	14	76	12.3	59	ブローアウト	75	3.4

【 0 0 9 1 】

【発明の効果】

本発明の特定の変性水添（共）重合体は、補強性充填剤との組成物として、反発弾性、低発熱性に極めて優れ、しかも加工性に優れることから、その特徴を生かして加硫組成物の形態で防振ゴム、ベルト、工業用品、はきもの、発泡体、タイヤ用途などの用途に適用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ系無機充填剤等の補強性充填材を用いても、加工性を損なうことなく、耐発熱性、耐圧縮永久ひずみ性、反発弾性に優れた変性水添(共)重合体並びに該変性水添(共)重合体とシリカ系無機充填剤等との組成物の提供。

【解決手段】 (A) 共役ジエン系ゴム状重合体或いは共役ジエン系とビニル芳香族からなるゴム状共重合体に水素を添加してなる変性水添(共)重合体であり、該変性重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が60重量%以下、重量平均分子量が2万～200万、共役ジエン系化合物に基づく二重結合が70%を越えて水添され、該変性重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン等の官能基を結合している変性重合体、

該変性重合体を含む原料ゴムとシリカ系無機充填剤等からなる変性水添(共)重合体組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成株式会社